

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/065479 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 15/00, (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, C08K 3/04, 7/06, C09K 3/10 BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016328
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-9221 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK 株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中 拓也 (YAMANAKA, Takuya) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台2番地 NOK株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA, Toshio et al.); 〒150-0022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HYDROGENATED NITRILE RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水素化ニトリルゴム組成物

(57) Abstract: A hydrogenated nitrile rubber composition highly loaded with carbon fibers. The composition is free from troubles concerning suitability for kneading and moldability, has improved wearing resistance, and is hence suitable for use as, e.g., a molding material for sealing materials. The hydrogenated nitrile rubber composition comprises 100 parts by weight of a hydrogenated nitrile rubber having a combined acrylonitrile content of 30% or higher, a Mooney viscosity ML_{1+4} (100°C) (in accordance with JIS K6395) of 80 or lower (center value), and an iodine value of 28 or lower (center value) and, compounded therewith, 65 to 200 parts by weight of carbon fibers.

(57) 要約: カーボンファイバーを高充填した水素化ニトリルゴム組成物において、混練性や成形性での不具合を解消し、耐摩耗性を向上させ、したがってシール材の成形材料などとして好適に使用し得る水素化ニトリルゴム組成物として、アクリロニトリル結合量が30%以上、ポリマームーニー粘度 ML_{1+4} (100°C)(JIS K6395準拠)が80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65~200重量部のカーボンファイバーを配合した水素化ニトリルゴム組成物が提供される。

WO 2004/065479 A1

明 細 書

水素化ニトリルゴム組成物

5 技術分野

本発明は、水素化ニトリルゴム組成物に関する。さらに詳しくは、シール材の成形材料として好適に用いられる水素化ニトリルゴム組成物に関する。

背景技術

- 10 近年、各種産業機器類の高性能化に伴い、機器の摺動部に使用されるシールの使用環境は、高温・高圧・高速となってきた。このため、シールとしても耐久性(耐熱性、耐圧性、長寿命化)が求められており、シール材として長期間シール性能を発揮させるために、耐摩耗性の向上が必要となっている。ここで、シールすべき流体は、エンジン用オイル、ギア用オイル、トランスミッション用オイル、
- 15 ル、ロングライフクーラント、水等の液体やフロン、二酸化炭素、窒素、水素、天然ガス等の気体である。

耐摩耗性の向上のために、水素化ニトリルゴムにカーボンブラック、シリカ、カーボンファイバー等の各種充填材を配合することが提案されているが、シールの使用条件によっては、耐摩耗性の改善効果が未だ不十分であることが多い。

- 20 特開2002-80639号公報には、耐熱性、耐圧変形性、摩耗特性、熱伝導性などを改善せしめた、摺動用あるいは高圧用などのシール材の成形材料として好適に使用される水素化ニトリルゴム組成物が提案されている。この水素化ニトリルゴム組成物は、AN結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り約120重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、配合充填剤の例としてカーボンブラック約30~100重量部、グラファイト10~60重量部およびカーボンファイ
- 25

バー約5〜60重量部よりなるものが記載されている。

カーボンファイバーの高充填は、耐摩耗性の向上には有効であるが、水素化ニトリルゴムおよび他の配合物との混練時にバギング発生頻度が多くなったり、成形時の金型流れが不良になるなどの問題を起し、実際に成形不能となることが多い。

発明の開示

本発明の目的は、カーボンファイバーを高充填した水素化ニトリルゴム組成物において、混練性や成形性での不具合を解消し、耐摩耗性を向上させ、したがってシール材の成形材料などとして好適に使用し得る水素化ニトリルゴム組成物を提供することにある。

かかる本発明の目的は、アクリロニトリル結合量が30%以上、ポリマームーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ (JIS K6395準拠) が80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65〜200重量部のカーボンファイバーを配合した水素化ニトリルゴム組成物によって達成される。

高温・高圧・高速などの苛酷な条件下においては、流体をシールするのに適した耐摩耗性の高い高圧用シール材を提供するために、摺動発熱などの高温下でも機械物性の低下しないことが必要であり、このような観点から水素化ニトリルゴムが用いられる。水素化ニトリルゴムとしては、アクリロニトリル(AN)結合量が30%以上、好ましくは30〜50%、ムーニー粘度(中心値)が80以下、好ましくは70〜50、ヨウ素価(中心値)が28以下、好ましくは10以下のものが用いられる。ここで、中心値とは、複数の測定値の真中の値と定義され、後記各実施例および各比較例で用いられた水素添加NBRは、これらの値の中心値を示している。

アクリロニトリル結合量が30%未満のものをを用いると、ガス透過性が著しく増大し、特に二酸化炭素遮蔽材料としては機能しなくなり、またヨウ素価が28以上のものをを用いると、耐熱性が損われるようになる。ムーニー粘度が80以上の水素

化ニトリルゴム、例えば前記特許公開公報の実施例で用いられているムーニー粘度85のものをを用いると、カーボンファイバーを多量に配合して混練することが困難となって成形が難しくなり、仮に混練できた場合でも成形時に流れ不良が生じ、所望の製品が成形できなくなる。

- 5 かかる性状を有する水素化ニトリルゴムには、その100重量部当り65～200重量部、好ましくは65～150重量部のカーボンファイバーが配合されて用いられる。これ以下の配合割合では、十分な耐摩耗性を有するシール材が得られず、一方これ以上の割合で配合して用いると、混練性や成形加工性が損われるようになる。カーボンファイバーとしては、PAN法カーボンファイバー、ピッチ系カーボンファイバー、
- 10 ファイバー、レーヨン系カーボンファイバー等であって、その繊維径が約1～20 μm 、好ましくは約5～15 μm 、また繊維長が約0.03～1mm、好ましくは約50～500 μm のものが用いられる。

- さらに、カーボンファイバー以外にも耐摩耗性を向上させるために、水素化ニトリルゴム100重量部当りSRF、GPF、FEF、HAF、IISAF、ISAF、SAF等のカーボン
- 15 ブラックを約100重量部以下、好ましくは約30～100重量部あるいはグラファイトを約60重量部以下、好ましくは約5～60重量部を配合して用いることができ、カーボンファイバーをグラファイトと併用した場合にはさらに摩耗特性を改善させる。カーボンファイバーを含めた充填材の合計配合量は、約90～250重量部、好ましくは約120～220重量部である。充填材のこれ以上の割合での配合は、混練性
- 20 や成形加工性が損われるようになる。

- これら以外の他の充填剤としては、例えばマイカ、タルク、シリカ、クレー、活性炭酸カルシウム、けい酸カルシウム等の非多孔質無機粉体またはポリテトラフルオロエチレン粉末が挙げられる。シリカを用いる場合には、補強性の改善のために、シランカップリング剤等を併用することが好ましい。また、ポリテトラ
- 25 フルオロエチレン粉末を添加した場合には、さらなる潤滑性の向上が期待される。

以上の各成分からなる水素化ニトリルゴム組成物は、一般に有機過酸化物を用

いて過酸化物架橋される。有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4'-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が、水素化ニトリルゴム100重量部当り約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。

有機過酸化物が用いられた場合には、多官能性不飽和化合物が共架橋剤として併用されることが好ましく、例えばトリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート、ブタジエンオリゴマー等が、水素化ニトリルゴム100重量部当り約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。

組成物中にはさらに、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト等の受酸剤、老化防止剤、可塑剤などゴム工業で一般的に用いられている各種配合剤が適宜添加されて用いられる。

組成物の調製は、インタミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用い、一般に約160~220℃で約1~10分間程度加熱することによって行われ、更に必要に応じて約180℃以上で約1~30時間加熱する加熱処理も行われる。また、このような加熱処理は、耐熱性のさらなる改善にも有効である。

25 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

水素添加NBR(日本ゼオン製品ゼットポール2000L;AN含量36.2%、 100重量部
ヨウ素価4、ムーニー粘度65)

	SRFカーボンブラック	90	〃
5	ピッチ系カーボンファイバー(大阪ガスケミカル製品; 繊維径10 μ m、繊維長60 μ m)	65	〃
	グラファイト(日電カーボン製品A0)	10	〃
	老化防止剤(ユニロイヤル社製品#445)	3	〃
	有機過酸化物(日本油脂製品パークミルD)	5	〃
10	多官能性不飽和化合物共架橋剤(JSR製品B3000)	8	〃

以上の各成分を10インチロールで混練し、これを180℃で3分間プレス架橋して、厚さ0.2mmのテストピースを成形した。また、回転試験用リップ型シール(内径10mm)も成形した。

このテストピースおよびリップ型シールを用い、次の各項目の測定を行った。

- 15 混練性：10インチロール混練時のバギング発生度合いを目視により判定
成形性：シャフト用リップ型シール成形時の金型流れ性を目視により判定
摩耗評価：シャフト用リップ型シールを用いた回転試験を、密封流体としてエンジン用オイルを用い、回転数9500rpm、圧力5.5MPa、流体温度130℃、試験時間3時間の条件下で実施し、リップ部の摩耗深さを測定
- 20 シール性：上記摩耗評価時のオイルの漏れ量を測定

実施例 2

実施例1において、カーボンファイバー量が120重量部に変更された。

実施例 3

- 実施例1において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットポール1000L(AN含量44.2%、ヨウ素価7、ムーニー粘度70)が同量用いられた。
- 25

実施例 4

実施例2において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットポール2000LL (AN含量36.2%、ヨウ素価7、ムーニー粘度60) が同量用いられた。

比較例 1

実施例1において、カーボンファイバー量が45重量部に変更された。

5 比較例 2

実施例1において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットポール2000 (AN含量36.2%、ヨウ素価4、ムーニー粘度85) が同量用いられた。

以上の実施例1～4および比較例1～2で得られた結果は、次の表に示される。

表

10	測定・評価項目	実-1	実-2	実-3	実-4	比-1	比-2
	混練性						
	バギング発生頻度	極少	少	極少	極少	極少	多
	成形性						
	金型流れ不良	なし	なし	なし	なし	なし	あり
15	摩耗評価						
	摩耗深さ (mm)	0.11	0.05	0.10	0.05	0.25	—
	シール性						
	オイル漏れ量 (mg)	15	8	12	10	140	—

これらの結果から、低ムーニー粘度の水素添加NBRを用いることより、混練性
 20 や成形加工性を損うことなく、カーボンファイバーを高充填することができ、これによってシール材の耐摩耗性を向上させ得ることが分る。耐摩耗性向上の程度は、カーボンファイバーを45重量部用いた比較例1に対し、カーボンファイバーを65重量部用いた実施例1および実施例3、さらに120重量部用いた実施例2および実施例4の結果に示されるように、カーボンファイバー量の増加と共にその効果が向上している。なお、比較例2では、ムーニー粘度が85である水素化NBR100重量部に対して、カーボンファイバー量を65重量部用いたため流れ不良を起し、成
 25

形ができなかった。

産業上の利用可能性

- 水素化ニトリルゴムとして、ムーニー粘度が80以下、好ましくは50～70程度の
- 5 低ムーニー粘度のものをを用いることにより、混練性や成形加工性を損うことなく、水素化ニトリルゴム100重量部当り65～200重量部という高充填のカーボンファイバーの配合を可能としており、このような水素化ニトリルゴム組成物は、高温・高圧・高速などの苛酷な条件下で流体、例えばエンジン用オイル、ギア用オイル、トランスミッション用オイル、水やロングライフクーラントの如き水を主成分と
- 10 する水性液等の液体またはフロン、二酸化炭素等の冷媒、天然ガス、窒素、水素等の気体をシールするのに適した高い耐摩耗性を示し、また摺動発熱などの高温条件下でも機械的物性を低下させないといった性能を示すシール架橋材を形成させる。
- このシール架橋材は、回転する軸等と摺動するシール材として、上記の如き苛
- 15 酷な使用条件で長期間使用しても、良好なシール機能を十分に発揮することができる。

請 求 の 範 囲

1. アクリロニトリル結合量が30%以上、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$ 80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65～200重量部のカーボンファイバーを配合してなる水素化ニトリルゴム組成物。
- 5 2. カーボンファイバーを含めた充填材の配合量が90～250重量部である請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
3. さらに100重量部以下のカーボンブラックが添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
4. さらに60重量部以下のグラファイトが添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
- 10 5. さらにカーボンブラック30～100重量部およびグラファイト5～60重量部が添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
6. シール材の成形材料として用いられる請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
- 15 7. シール材の成形材料として用いられる請求項5記載の水素化ニトリルゴム組成物。

補正書の請求の範囲

[2004年4月22日(22.04.04)国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲
2, 3, 4, 5 及び 7 は補正された。他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. アクリロニトリル結合量が30%以上、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65~200重量部のカーボンファイバーを配合してなる水素化ニトリルゴム組成物。
- 5 2. (補正後) さらに100重量部以下のカーボンブラックが添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
3. (補正後) さらに60重量部以下のグラファイトが添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
4. (補正後) さらにカーボンブラック30~100重量部およびグラファイト5~60
- 10 重量部が添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
5. (補正後) カーボンファイバーを含めた充填材の配合量が90~250重量部である請求項2、3または4記載の水素化ニトリルゴム組成物。
6. シール材の成形材料として用いられる請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。
- 15 7. (補正後) シール材の成形材料として用いられる請求項4記載の水素化ニトリルゴム組成物。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

引用された各引用例には、アクリロニトリル結合量が 30%以上、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 80 以下(中心値)、ヨウ素価が 28 以下(中心値)である水素化ニトリルゴム 100 重量部当り 65~200 重量部のカーボンファイバーを配合した水素化ニトリル組成物について、何らの教示も示唆もしていないが、請求項 2~5 の記載順序を変更することにより、各引用例との違いをさらに明確なものとした。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L15/00, C08K3/04, C08K7/06, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L15/00, C08K3/04, C08K7/06, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-80639 A (NOK Kabushiki Kaisha), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; Par. Nos. [0019] to [0030] (Family: none)	1-7
A	JP 5-271479 A (Bayer AG.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0009] to [0010] & EP 554720 A1 & CA 2088427 A	1-7
A	JP 3-37243 A (Bayer AG.), 18 February, 1991 (18.02.91), Claims; page 2, upper left column, line 12 to upper right column, line 9 & EP 403918 A1 & US 5013783 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L15/00、C08K3/04、C08K7/06、C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L15/00、C08K3/04、C08K7/06、C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-80639 A (エヌオーケー株式会社) 2002.03.19, 特許請求の範囲、【0019】～【0030】段落 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-271479 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1993.10.19, 特許請求の範囲、【0009】～【0010】段落 & EP 554720 A1 & CA 2088427 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 様子

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-37243 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1991.02.18, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第12行から右上欄第9行 & EP 403918 A1 & US 5013783 A	1-7